

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 125 824**

⑫ Número de solicitud: 009700286

⑬ Int. Cl.⁶: C07C 45/74

C07C 47/232

B01J 29/04

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **12.02.1997**⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.1999**Fecha de concesión: **21.09.1999**⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.1999**⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.1999⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
Avda. los Naranjos, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas⑳ Inventor/es: **Corma Cano, Avelino;**
Iborra Chornet, Sara;
Climent Olmedo, María José;
Guil López, Ruth y
Primo Millo, Jaime㉑ Agente: **No consta**㉒ Título: **Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de α -alquilcinamaldehydos.**

㉓ Resumen:

La obtención selectiva de α -alquilcinamaldehydos tal como el Jaminaldehído se realiza a través de un proceso que implica dos reacciones consecutivas: la acetilación de un n-alquilaldehído por reacción directa con un alcohol o bien por transacetilación seguida de la reacción entre dicho acetal y aldehído aromático tal como el benzaldehído utilizando como catalizadores ácidos tamices moleculares con distribución regular de poros en el rango de micro y mesoporos y comprendida entre 6 y 100 Å.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 125 824 B1

DESCRIPCION

Introducción

En la presente invención se describe la preparación de cinamaldehydos α -sustituidos y en particular la preparación del α -n-amilcinamaldehído (Jasminaldehído) a través de una condensación aldólica catalizada por sólidos ácidos tipo zeolita.

El α -n-amilcinamaldehído posee un aroma a violeta y es una sustancia de uso común en perfumería. Su obtención puede ser llevada a cabo a través de una condensación aldólica entre el heptanal y el benzaldehído utilizando catalizadores alcalinos.

El problema de este tipo de condensaciones es que ambos reactivos pueden sufrir reacciones secundarias dando lugar a subproductos que reducen el rendimiento en alquilcinamaldehído y que además pueden proporcionar un olor desagradable, disminuyendo así la calidad del perfume. Una de estas reacciones no deseadas es la autocondensación del n-alquilaldehído, cuya formación puede ser inhibida en gran parte, manteniendo muy baja la concentración de este reactivo con respecto a la del benzaldehído en el medio de reacción. Este procedimiento requiere por tanto una lenta adición del heptanal, lo que conduce a la utilización de reacciones en "batch" con largos tiempos de reacción y cierta dificultad en la utilización de un reactor continuo.

Otro tipo de subproductos que se forman en estas condiciones son los que derivan de la inestabilidad del benzaldehído el cual tiende a sufrir la desproporción de Cannizzaro dando lugar a alcohol bencílico y a ácido benzoico el cual a su vez reacciona con el catalizador básico provocando por tanto la neutralización del catalizador.

Estado de la técnica

A. Weissenborn., describe en la patente Ger. (East) 11,191 (1956) un procedimiento para la obtención de Jasminaldehído en el que utiliza como catalizadores sales de Ni, Co o Fe de ácidos carboxílicos. La reacción se lleva a cabo a la temperatura de 180-190°C, en presencia de tolueno para facilitar la destilación azeotrópica del agua y el heptanal es añadido lentamente al medio de reacción. Se obtienen así rendimientos del orden del 80 % en Jasminaldehído.

Mahrwald, R. y Schick, H. en la patente Ger. (East) DD 287,712 (1991) describen un procedimiento en el que la condensación aldólica entre el heptanal y el benzaldehído se realiza en presencia de compuestos de Titanio (tetraisopropiltitanio) y tolueno como agente azeotrópico. Se obtienen rendimientos de Jasminaldehído del orden del 56 %.

En la Patente EP 392,579 (1990) Payne L.S. describe la un procedimiento para la obtención selectiva de α -cinamadehídos por condensación aldólica en dos fases, utilizando glicoles (especialmente etilenglicol) como disolventes y como catalizadores hidróxido sódico o potásico. Se obtienen rendimientos en α -cinamaldehído del orden del 90 %.

P Mastagli. y otros en Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 268, describen la preparación del Jasminaldehído utilizando resinas de intercambio aniónico (IR-4B) oscilando los rendimientos obte-

nidos entre el 2 y el 12 %.

El mismo autor describe en Compt. rend. 1957 vol. 244, p. 207 un proceso a partir de acetales del n-alquilaldehído y benzaldehído utilizando como catalizador una mezcla de un catalizador ácido (resina de intercambio catiónico) y un catalizador básico (resina de intercambio aniónico) capaces de producir la hidrólisis y la condensación aldólica respectivamente. Los rendimientos en Jasminaldehído obtenidos oscilan entre el 5 y 28 %. A. Sakar., y otros en Ind. J. Chem., 1986, vol. 25, p. 656 realizan la condensación aldólica utilizando carbonato potásico y un catalizador de transferencia de fase tal como el cloruro de benciltrietilamonio. Por otra parte D. Abenhaim, y otros en Synthetic Comm., 1994, vol. 24, p. 1199 llevan a cabo la condensación utilizando el mismo tipo de catalizadores pero bajo el efecto de microondas. En ambos casos se consiguen rendimientos de Jasminaldehído del orden del 80 %.

Breve descripción de la invención

En la presente invención se describe la obtención selectiva de α -al-quilcinamaldehydos concretamente, Jasminaldehído, por reacción directa entre el acetal de un n-alquilaldehído (heptanal) y el benzaldehído utilizando como catalizadores ácidos zeolitas y zeotipos de poro medio y grande con anillos de 10 y preferentemente de 12 miembros, así como tamices moleculares mesoporosos.

El proceso implica un primer paso de acetilización, que se realiza directamente con un alcohol o a través de una transacetilización mediante trialquiloortofomiatos (TOF) utilizando los catalizadores mencionados anteriormente. El segundo paso consiste en la eliminación del alcohol o TOF remanente por destilación y adición del benzaldehído.

Estos catalizadores ácidos provocan consecutivamente la hidrólisis lenta del acetal y la condensación aldólica mixta, manteniéndose en todo momento una concentración baja del n-alquilaldehído con respecto al benzaldehído, obteniéndose así los α -alquilcinamaldehydos con altos rendimientos y selectividades.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de zeolitas ácidas y tamices moleculares mesoporosos, que en cierta manera se podrían asimilar a materiales zeotipos, como catalizadores selectivos en la condensación aldólica entre n-alquilaldehídos acetilizados y el benzaldehído y con el fin de obtener α -alquileinamaldehydos con rendimientos superiores al 80 %.

La primera etapa del proceso consiste en la acetilización del aldehído que tiene lugar según procedimientos convencionales en un reactor continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado, en el que se encuentra el catalizador. La reacción se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 25 y 280°C. Cuando se utiliza el método de transacetilización, la relación molar entre el aldehído y el trialquiloortoformiato correspondiente está comprendida entre 1:1 y 1:10 preferentemente entre 1:2 y 1:5.

El grupo de alcoholes preferidos son alcoholes primarios saturados de cadena corta y glicoles. Ejemplos no restrictivos de alcoholes son metanol,

etanol, propanol y etilenglicol.

La segunda etapa de la reacción, y tras eliminar el alcohol o TOF remanente por destilación, consiste en la adición de benzaldehído a la mezcla de reacción. La relación molar benzaldehído/heptanal esta comprendida entre 1:1 y 1:10, preferentemente entre 1:2 y 1:5.

La reacción se realiza bajo atmósfera inerte, por ejemplo Nitrógeno y a una temperatura comprendida entre 25 y 200°C, preferentemente entre 50 y 150°C.

La cantidad de catalizador esta comprendida entre el 2 y el 30 % con respecto al peso del n-alquilaldehído.

En el caso de utilizar un sistema de reacción del tipo de tanque agitado, al final de la reacción la zeolita se filtra, se lava con diclorometano y se evapora el disolvente.

Los catalizadores a los que se refiere la presente invención son zeolitas y zeotipos específicamente de poro medio y grande, preferentemente con anillos de 12 miembros y tamices moleculares mesoporosos ya que las restricciones geométricas, debido al tamaño de los poros hace que sea posible obtener con elevadas selectividades los productos de condensación aldólica mixta.

Los catalizadores basados en zeolitas que cumplen las anteriores especificaciones son, entre otros, los siguientes (siendo las siglas entre paréntesis las aceptadas por la International Zeolite Association (ver W.M. Meier y D.H. Olson en Atlas of Zeolites Structure Types, 1992))

-Mordenita (MOR), Ofretita (OFF), Omega(MAZ), Beta(BEA), Y (FAU), SSZ-24 (AFI), ZSM-12(AFI) y SSZ-42

Igualmente son aplicables nuevas zeolitas que combinan canales de 10 MR con 12 MR (MCM-22), SSZ-26, SSZ-36, CIT-1 y zeotipos con tamaño de poro extragrande (20-100 Å) tipo M41S (como por ejemplo MCM-41, (Beck et al. *JACS*, 114, 10834, (1992)), y sílice-alúmina amorfa mesoporosa (SAM), con tamaño de poro en un rango de porosidades estrecho (Bellussi et al. *Stud. Surf Sci.* 84, 93 (1994)).

Los catalizadores, previamente a su utilización han de prepararse en su forma ácida.

Preparación de la forma ácida:

La preparación de la forma ácida se realiza, bien directamente por intercambio con un ácido mineral, cuando lo permite la estabilidad de la zeolita, bien por un método indirecto consistente en intercambiar sus cationes alcalinos y alcalinotérreos por NH_4^+ mediante su tratamiento con una disolución acuosa de cloruro amónico seguida de calcinación del producto obtenido siguiendo métodos convencionales. También se puede preparar por intercambio con iones di o trivalentes, seguido por tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 100 y 600°C, durante periodos entre 30 minutos y 6 horas.

Por otra parte, el número de centros ácidos, la distribución de fuerza ácida y las características hidrofílicas-hidrofóbicas del catalizador se pueden controlar variando la relación Si/Al de la red cristalina. El contenido de Al de una zeolita puede modificarse directamente en la etapa de síntesis y cuando esto no es posible se recurre a desaluminizaciones post-síntesis que consisten principalmen-

te, en la extracción de aluminio de la red por tratamiento ácido o con acomplejantes como por ejemplo EDTA, pudiéndose, si se desea, introducir al mismo tiempo silicio mediante un tratamiento químico con reactivos tales como $(\text{NH}_4)_2\text{F}_6\text{Si}$ o SiCl_4 .

Ejemplos

Ejemplo 1.

Acetalización del heptanal y posterior condensación con benzaldehído en presencia de catalizadores zeolíticos de distinta estructura.

Inmediatamente antes de su uso, el catalizador en una cantidad equivalente al 10 % (1,1 g) del peso del heptanal, se activa por calentamiento a 100°C, bajo una presión de 1mm Hg durante 2h. Transcurrido este tiempo el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente y se adicionan 11,5 g (0.1 moles) de heptanal disueltos en 150 ml de metanol. La solución se calienta a la temperatura de reflujo de metanol durante el tiempo necesario para alcanzar un rendimiento del acetal (1,1-dimetoxiheptano) del orden del 90%. Posteriormente se evapora el metanol y se adicionan 10,6 g (0.1 moles) de benzaldehído. La reacción de condensación se lleva a cabo bajo agitación magnética, a la temperatura de 125°C, bajo atmósfera de nitrógeno y durante un tiempo que oscila entre las 4 y 16 h. Transcurrido este tiempo el catalizador se filtra y se lava repetidamente con diclorometano. El crudo de la reacción se analiza por cromatografía de gases-masas. El rendimiento en Jasminaldehído en % molar, para los distintos catalizadores, es:

Catalizador	Rto.(%) Jasminaldehído
MCM-41	87
SAM	83
HY	75

Ejemplo 2.

Acetalización y condensación entre el benzaldehído y 1,1-dimetoxiheptano en presencia del catalizador MCM-41 con distintas relaciones molares benzaldehído/heptanal.

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador MCM-41 con una relación Si/Al igual a 14 utilizando diferentes relaciones molares benzaldehído/ heptanal (1:1, 1:3, y 1:5). Los resultados muestran que la variación de la relación de reactivos apenas influye sobre la selectividad a jasminaldehído obteniéndose rendimientos finales en tomo al 85 %.

Ejemplo 3.

Influencia de la temperatura sobre la reacción de condensación en presencia del MCM-41.

En las mismas condiciones que en el ejemplo 1 y 2 la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador MCM-41 con una relación Si/Al igual a 14 a diferentes temperaturas de reacción. El rendimiento de Jasminaldehído obtenido después de una hora de reacción se indican en la tabla:

Temperatura(°C)	Rto(%) Jasminaldehído
100	10
125	60
140	70

REIVINDICACIONES

1. En la presente invención se reivindica un procedimiento para la obtención selectiva de α -alquilcinamaldehidos a través de un proceso que implica en primer lugar la acetalización un n-alkilaldehido y en segundo lugar la reacción entre dicho acetal y benzaldehido, utilizando catalizadores ácidos.

2. Un proceso según la Reivindicación 1 en el que el acetal del n-alkilaldehido se obtiene por reacción directa entre el aldehido y alcoholes o bien por transacetalización con trialkilortoformatos (TOF).

3. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, y por el que los catalizadores son tamices moleculares con distribución regular de poros en el rango de micro y mesoporos, y comprendidos entre 6 y 100 Å.

4. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores y **caracterizado** por que los tamices moleculares microporosos son zeolitas del tipo Beta, Y, Mordenita, Omega, MFI, SSZ-24, SSZ-26, SSZ-33, CIT-1, SSZ-42, MCM-22, y sus sustituciones isomórficas con iones trivalentes Al, B, Ga, Fe..

5. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores, y **caracterizado** por el hecho de que las zeolitas se utilizan en su forma ácida, y con relaciones Si/T^{III} de red comprendidas en un rango entre 6 y 400, y preferentemente entre 10 y 200. En este caso, T^{III} se refiere a elementos trivalentes.

6. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, y **caracterizado** porque se utilizan los silicoaluminofosfatos microporosos SAPO-5, ALPO-8 y VPI-5 y SAPO-37.

7. Proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, y **caracterizado** porque se utiliza como catalizador materiales mesoporos con distribución regular de poros y con propiedades ácidas. Entre estos catalizadores se prefieren los del tipo M41S (Beck et al. *JACS*, 114, 10834, 1992), y SAM (Bellussi et al. *Stud. Surf Sci* 84, 93 (1994)).

8. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores, y **caracterizado** porque el proceso de condensación se lleva a cabo a la temperatura comprendida entre 25 y 200°C. El tiempo de reacción está comprendido entre 10 minutos y 24 horas, preferentemente entre 10 minutos y 5 horas y la relación molar entre el benzaldehido y el n-alkilaldehido esta comprendida entre 1:1 y 1:10, preferentemente entre 1:1 y 1:5.

9. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores, y **caracterizado** por que los alcoholes utilizados en la etapa de acetalización son primarios, secundarios, lineales o ramificados, saturados o insaturados y alquilglicoles. Ejemplos no restrictivos son metanol, etanol, propanol, etilenglicol, propilenglicol. Siendo los preferidos los alcoholes primarios saturados de cadena corta y los alquil glicoles.

10. Proceso de acuerdo con las Reivindicaciones anteriores, y **caracterizado** por que en la etapa de condensación se utilizan aldehidos aromáticos (tal como el benzaldehido) y alquilaromáticos del tipo Ar-(R)_n-CHO donde R es una cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada, siendo los preferidos cadenas lineales con un valor de n comprendido entre 0 y 10, y alquilaldehidos del tipo RCHO, donde R puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado y con un número de carbonos comprendido entre 2 y 20.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 125 824
⑫ N.º solicitud: 9700286
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 12.02.97
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C07C 45/74, 47/232, B01J 29/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9427946 A (FIRMENICH) 08.12.1994, página 6, línea 21; página 7, línea 5; reivindicaciones 10-12.	1-2
A	ES 2065086 A (BASF) 01.02.1995, ejemplos 1,2.	1-10
A	US 5475162 A (BRANDVOLD) 12.12.1995, reivindicaciones 1,2.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
20.01.99

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/1